

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

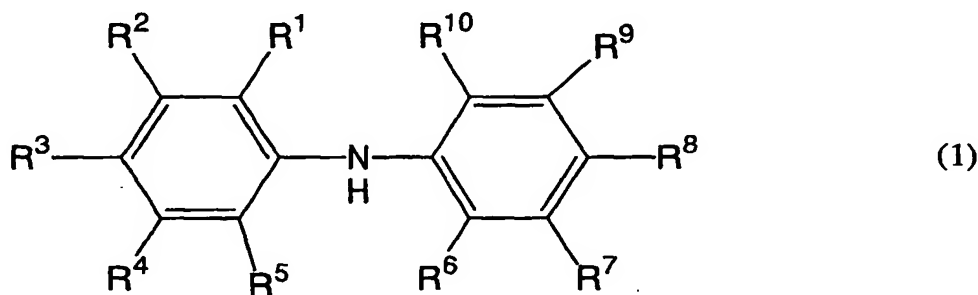
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/021076 A1

- (51) 国際特許分類: G02F 1/1337 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010967
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 28 日 (28.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-250212 2002 年 8 月 29 日 (29.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 筒井 皇晶 (TSUTSUI, Kimiaki) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 酒井 隆宏 (SAKAI, Takahiro) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 後藤 耕平 (GOTO, Kohel) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MATERIAL FOR LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAYS MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: 液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子



(57) Abstract: Provided are a material for liquid crystal alignment capable of giving a liquid-crystal alignment layer which exhibits high voltage holding characteristics even under high -temperature conditions and little suffers from charge-up; and liquid crystal displays which little cause lowering in contrast and image persistence, that is, a material for liquid crystal alignment containing a polyamic acid obtained by reacting (polymerizing) a tetracarboxylic acid dianhydride component with a diamine component and/or a polyimide prepared from the polyamic acid through dehydrocyclization, characterized in that at least part of the tetracarboxylic acid dianhydride component is a tetracarboxylic acid dianhydride having an alicyclic or aliphatic structure and at least part of the diamine component is a diamine represented by the general formula (1): (1) (wherein two of R¹ to R¹⁰ are each independently primary amino and the others thereof are each independently hydrogen or a monovalent organic group other than primary amino); and liquid crystal displays having liquid-crystal alignment layers made from the material.

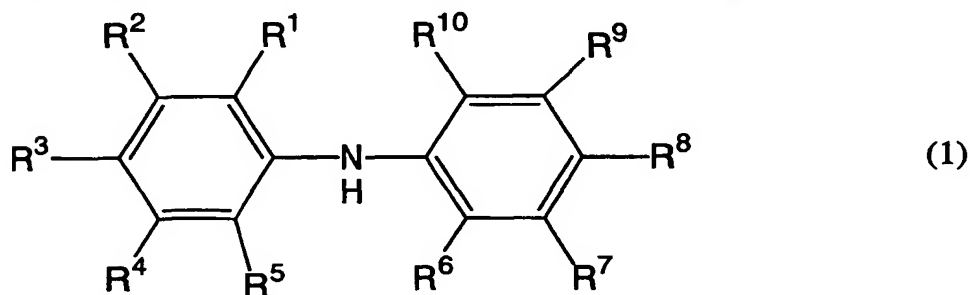
[続葉有]



(57) 要約:

高温環境下でも高い電圧保持特性を示し、かつ、蓄積電荷の少ない液晶配向膜を得るための液晶配向剤および、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示素子を提供する。

テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを反応重合させることにより得られるポリアミック酸、および該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドから選ばれる少なくとも一方を含有する液晶配向剤であって、前記テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも一部が脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物であり、前記ジアミン成分の少なくとも一部が一般式(1)



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち二つは一級アミノ基、残りは水素原子または一級アミノ基以外の一価の有機基であり、それぞれ同じであっても異なっても良い)
で示されるジアミンであることを特徴とする液晶配向剤、およびこの液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子。

明細書

液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子

技術分野

本発明は、液晶配向膜を形成する際に用いる液晶配向剤およびそれを用いた液晶表示素子に関するものである。

背景技術

液晶表示素子は、薄型・軽量を実現する表示デバイスとして、現在広く使用されている。液晶表示素子の表示特性は液晶の配向性、液晶のプレチルト角の大きさ、プレチルト角の安定性、電気特性などに大きく影響されることが知られており、このような液晶表示素子の表示特性を向上する上では、用いる液晶材料はもとより、その液晶と直に接し、その配向状態を決定づける液晶配向膜が重要となる。

現在、液晶配向膜は主にポリアミック酸やポリイミドの樹脂溶液を液晶配向剤として用い、それらを基板に塗布した後、焼成を行い、この塗膜表面をレーヨンやナイロン布によって圧力をかけてこする、いわゆるラビング処理を行って形成されている。

ポリイミドまたはその前駆体であるポリアミック酸から液晶配向膜を得る方法は、樹脂溶液を塗布・焼成するといった簡便なプロセスで耐熱性、耐溶剤性に優れた塗膜を作成することができ、ラビングにより容易に液晶を配向させることができることから、工業的に広く普及し現在に至っている。

また、液晶表示素子の表示特性の向上のために、ポリアミック酸やポリイミドの構造を種々選択したり、特性の異なる樹脂をブレンドしたりすることなどによって、さらなる液晶配向性の改善、プレチルト角の制御およびその安定性の改善、電圧保持率の向上や、直流電圧に対する蓄積電荷の溜まりにくさ、溜まった電荷の抜けやすさの改善等、数々の技術が提案されてきた。例えば、特開平2-287324号公報では高い電圧保持率を得るため、特定の繰り返し単位を有するポリイミド樹脂を用いることが提案されている。また、特開平10-104633号公報では、残像現象に対し、イミド基以外に窒素原子を有する可溶性ポリイミドを用いることにより、残像が消失されるまでの時間を短くすることが提案されている。

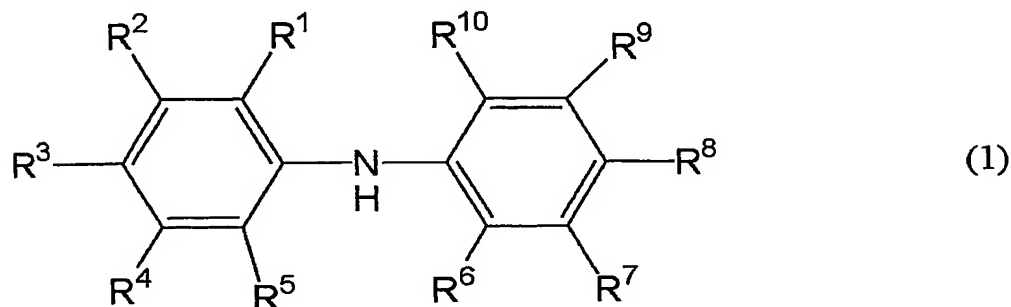
しかしながら、液晶表示素子の高性能化、表示デバイスの省電力化、様々な環境における耐久性の向上等が進むにつれて、高温環境における電圧保持率が低い為にコントラストが低下するといった問題や、長時間連続駆動した際に電荷が蓄積されて表示の焼き付きが発生するといった問題が顕著になってきており、従来提案されている技術のみでは、この両者を同時に解決することが難しくなっている。

発明の開示

本発明は、上記の事情を鑑みてなされたものであって、高温環境下でも高い電圧保持特性を示し、かつ、蓄積電荷の少ない液晶配向膜を得るための液晶配向剤および、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示素子を提供することが目的であ

る。

本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、本発明を見いだした。即ち本発明はテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを反応重合させることにより得られるポリアミック酸および該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドから選ばれる少なくとも一方を含有する液晶配向剤であって、前記テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも一部が脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物であり、前記ジアミン成分の少なくとも一部が一般式（１）



（式中、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち二つは一級アミノ基、残りは水素原子または一級アミノ基以外の一価の有機基であり、それぞれ同じであっても異なっても良い）

で示されるジアミンであることを特徴とする液晶配向剤、およびこの液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子によって達成することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の液晶配向剤は、テトラカルボン酸二無水物成分と、ジアミン成分とを反応重合させることにより得られるポリアミック酸および該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドから選ばれる少なくとも一方を含有するものであるが、高い電圧保持特性と、少ない電荷蓄積特性を両立させるために、前記テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも一部が脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物であり、前記ジアミン成分の少なくとも一部が一般式（１）で示されるジアミンであることを特徴がある。

本発明の液晶配向剤に用いられる脂環式構造を有するテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，３－ジメチル－１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，４，５－テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、３，４－ジカルボキシ－１－シクロヘキシルコハク酸二無水物、３，４－ジカルボキシ－１，２，３，４－テトラヒドロ－１－ナフタレンコハク酸二無水物、ピシクロ〔３，３，０〕オクタン－２，４，６，８－テトラカルボン酸二無水物などが挙げられ、脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物成分としては１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これ

らのテトラカルボン酸二無水物は単独でも組み合わせても用いることができる。

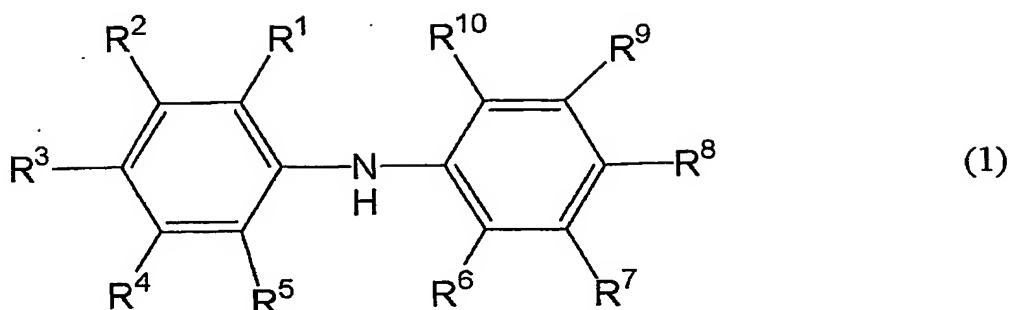
これらの脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物のうち、より高い電圧保持特性を示し、かつ優れた液晶の配向性を得る上で、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、ビシクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物から選ばれる少なくとも一種類のテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。より好ましくは1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物の少なくとも一方を用いることである。

本発明の液晶配向剤に用いられるテトラカルボン酸二無水物成分は、上記の脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物と、その他のテトラカルボン酸二無水物とを組み合わせても用いることができる。その他のテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらその他のテトラカルボン酸二無水物は、それらの一種類または複数種を脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物と組み合わせても用いることができる。

これらその他のテトラカルボン酸二無水物のうち、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物は、電圧保持特性を低下させる傾向はあるものの、液晶の配向性に優れ、蓄積電荷をさらに少なくする効果があるので、蓄積電荷をより少なくすることを重視する場合は、これらのテトラカルボン酸二無水物を脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物に組み合わせても用いることは好ましい。

本発明の液晶配向剤に用いられるテトラカルボン酸二無水物成分において、脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物の好ましい比率は、20～100モル%であり、より好ましくは50～100モル%である。脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物の比率が少ないと、高い電圧保持特性が得られない場合がある。

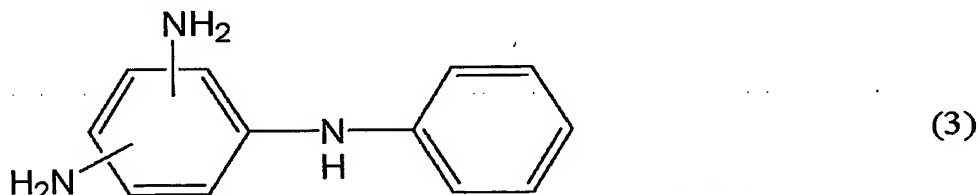
本発明の液晶配向剤に用いられる一般式(1)



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち二つは一級アミノ基、残りは水素原子または一級アミノ基以外の一価の有機基であり、それぞれ同じであっても異なっても良い)
で表されるジアミンの具体例としては、式(2)で表されるように異なるベンゼン環に一級アミノ基がそれぞれ付いたジアミン、



式(3)で表されるように同じベンゼン環に二つの一級アミノ基が付いたジアミン、



が挙げられる。また、これらのジアミンのベンゼン環上の水素原子は一級アミノ基以外の一価の有機基で置換されていてもよい。この一価の有機基としては、炭素数1～20のアルキル基やアルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フッ素原子およびこれらの組み合わせからなる基などが挙げられる。これら一般式(1)で表されるジアミンのうち、テトラカルボン酸二無水物との反応性および配向膜としたときの液晶配向性の観点から4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 4'-ジアミノジフェニルアミンが好ましく、最も好ましいのは4, 4'-ジアミノジフェニルアミンである。

本発明の液晶配向剤に用いられるジアミン成分は、一般式(1)で示されるジアミンを含むことが必須であるが、その他のジアミンと組み合わせて使用することもできる。

一般式(1)で示されるジアミンと組み合わせて使用することができるジアミンは特に限定されないが、次の具体例が挙げられる。脂環式ジアミンの例として、1, 4'-ジアミノシクロヘキサン、1, 3'-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルアミン、およびイソホロンジアミンが、また炭素環式芳香族ジアミンの例として、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン類(例えば、2, 4'-ジアミノトルエン)、1, 4'-ジアミノ-2-

メトキシベンゼン、2, 5-ジアミノキシレン類、1, 3-ジアミノ-4-クロロベンゼン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジクロロベンゼン、1, 4-ジアミノ-4-イソプロピルベンゼン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル-2, 2'-プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノスチルベン、4, 4'-ジアミノスチルベン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ安息香酸フェニルエステル、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンジル、ビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、ビス(3-アミノフェニル)メチルスルフィンオキシド、ビス(4-アミノフェニル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキシルホスフィンオキシド、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミン、N, N-ビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル尿素、1, 8-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノアントラキノン、ジアミノフルオレン、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンなどが挙げられる。

さらに複素環式ジアミン類としては、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノ-s-トリアジン、2, 7-ジアミノジベンゾフラン、2, 7-ジアミノカルバゾール、3, 7-ジアミノフェノチアジン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-s-トリアジンなどが、脂肪族ジアミンの例として、ジアミノメタン、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 3-ジアミノ-2, 2-ジメチルプロパン、1, 4-ジアミノ-2, 2-ジメチルブタン、1, 6-ジアミノ-2, 5-ジメチルヘキサン、1, 7-ジアミノ-2, 5-ジメチルヘプタン、1, 7-ジアミノ-4, 4-ジメチルヘプタン、1, 7-ジアミノ-3-メチルヘプタン、1, 9-ジアミノ-5-メチルノナン、2, 11-ジアミノドデカン、1, 12-ジアミノオクタデカン、1, 2-ビス(3-アミノプロポキシ)エタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミン等が挙げられる。

また、液晶のプレチルト角を高める目的で、上記ジアミンにプレチルト角を高める効果が知られている有機基が結合した構造のジアミンを併用してもよい。液晶のプレチルト角を高める効果が知られている有機基としては、長鎖アルキル基、パーフルオロアルキル基、アルキル基やフルオロアルキル基を有する環状基、ステロイド骨格基

などが挙げられる。長鎖アルキル基としては炭素数が6～20、パーフルオロアルキル基としては炭素数が1～12、アルキル基やフルオロアルキル基を有する環状基のアルキル基やフルオロアルキル基としては炭素数1～20が好ましい。このような有機基が結合したジアミンの具体的な例としては、m-フェニレンジアミンのベンゼン環にエーテル結合を介して長鎖アルキル基が結合した構造を持つジアミンである、1, 3-ジアミノ-4-ドデシルオキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-ヘキサデシルオキシベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-オクタデシルオキシベンゼンなど、同様にアルキル基を有する環状基が結合した構造を持つジアミンである、1, 3-ジアミノ-4-[4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ]ベンゼン、1, 3-ジアミノ-4-[4-(4-ペンチルシクロヘキシル)シクロヘキシルオキシ]ベンゼンなどが挙げられる。液晶のプレチルト角を高める目的で併用されるジアミンはこれらに限定されるものではない。液晶のプレチルト角を高める目的で併用されるジアミンの使用量を増やすことで、本発明の液晶配向剤は垂直配向用途にも適用することができる。

本発明の液晶配向剤に用いられるジアミン成分において、該ジアミン中に含有される、一般式(1)で表されるジアミンの好ましい含有比率は10～100モル%であり、より好ましくは30～100モル%である。一般式(1)で表されるジアミンの比率が少なすぎると、蓄積電荷を十分に低くすることができず、また電圧保持特性も十分に高くない場合がある。

本発明の液晶配向剤に用いられるテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分は、有機溶剤中で混合することにより反応してポリアミック酸とすることができ、このポリアミック酸を脱水閉環させることによりポリイミドとすることができる。

テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを有機溶媒中で混合させる方法としては、ジアミン成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸二無水物成分をそのまま、または有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物成分を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミン成分を添加する方法、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを交互に添加する方法などが挙げられ、本発明においてはこれらのいずれの方法であっても良い。また、テトラカルボン酸二無水物成分またはジアミン成分が複数種の化合物からなる場合は、これら複数種の成分をあらかじめ混合した状態で反応させても良く、個別に順次反応させても良い。

テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分を有機溶剤中で反応させる際の温度は、通常0～150℃、好ましくは5～100℃、より好ましくは10～80℃である。温度が高い方が重合反応は早く終了するが、高すぎると高分子量の重合体を得られない場合がある。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加しても構わない。

上記反応の際に用いられる有機溶媒は、生成したポリアミック酸が溶解するもので

あれば特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。さらに、ポリアミック酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミック酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミック酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒はなるべく脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

ポリアミック酸の重合反応に用いるテトラカルボン酸二無水物成分：ジアミン成分の比率は、モル比で1 : 0.8 ~ 1 : 1.2であることが好ましく、また、ジアミン成分を過剰にして得られたポリアミック酸は、溶液の着色が大きくなる場合があるので、より好ましくは1 : 0.8 ~ 1 : 1である。通常の重縮合反応と同様に、このモル比が1 : 1に近いほど得られるポリアミック酸の分子量は大きくなる。ポリアミック酸の分子量は、小さすぎるとそこから得られる塗膜の強度が不十分となる場合があり、逆にポリアミック酸の分子量が大きすぎると、そこから製造される液晶配向処理剤の粘度が高くなり過ぎて、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性が悪くなる場合がある。従って、本発明の液晶配向剤に用いるポリアミック酸は還元粘度（濃度0.5dl/g、N-メチルピロリドン中、30℃）で0.1 ~ 2.0が好ましく、より好ましくは0.2 ~ 1.5である。

上記のようにして得られたポリアミック酸は、そのまま本発明の液晶配向剤に用いても構わないが、脱水閉環させて得られるポリイミドを用いてもよい。ただし、ポリアミック酸の構造によっては、イミド化反応により不溶化して液晶配向剤に用いることが困難となる場合がある。この場合はポリアミック酸中のアミック酸基全てをイミド化させず、適度な溶解性が保てる範囲でイミド化させたものであっても構わない。

ポリアミック酸を脱水閉環させるイミド化反応は、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が一般的であるが、比較的低温でイミド化反応が進行する化学的イミド化の方が、得られるポリイミドの分子量低下が起りにくく好ましい。

化学的イミド化は、ポリアミック酸を有機溶媒中において、塩基性触媒と酸無水物の存在下で攪拌することにより行うことができる。このときの反応温度は-20 ~ 250℃、好ましくは0 ~ 180℃であり、反応時間は1 ~ 100時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の0.5 ~ 30モル倍、好ましくは2 ~ 20モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の1 ~ 50モル倍、好ましくは3 ~ 30モル倍である。塩基性触媒や酸無水物の量が少ないと反応が十分に進行せず、また多すぎると反応終了後に完全に除去することが困難となる。この時に用いる塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができ、中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了

後の精製が容易となるので好ましい。有機溶媒としては前述したポリアミック酸合成時に用いる溶媒を使用することができる。化学的イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

このようにして得られたポリイミド溶液は、添加した触媒が溶液内に残存しているので、本発明の液晶配向剤に用いるためには、ポリイミド溶液を攪拌下に貧溶媒に投入し、沈殿回収することが好ましい。ポリイミドの沈殿回収に用いる貧溶媒としては特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼンなどが例示できる。貧溶媒に投入することにより沈殿したポリイミドは濾過・洗浄して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱乾燥してパウダーとすることが出来る。このパウダーを更に良溶媒に溶解して、再沈殿する操作を好ましくは2～10回繰り返すと、ポリイミドを精製することもできる。一度の沈殿回収操作では不純物が除ききれないときは、この精製工程を行うことが好ましい。この際の貧溶媒として例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素など3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

また、ポリアミック酸も同様の操作で沈殿回収および精製することもできる。ポリアミック酸の重合に用いた溶媒を本発明の液晶配向剤中に含有させたくない場合や、反応溶液中に未反応のモノマー成分や不純物が存在する場合には、この沈殿回収および精製を行えばよい。

本発明の液晶配向剤は、上記特定構造を有するポリアミック酸または該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの少なくとも一方を含有するものであるが、通常はこれらの樹脂を有機溶媒に溶解させた樹脂溶液の構成が取られる。樹脂溶液とするには、ポリアミック酸またはポリイミドの反応溶液をそのまま用いてもよく、反応液から沈殿回収したものを有機溶媒に再溶解してもよい。

この有機溶媒としては、含有される樹脂成分を溶解させるものであれば特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができ、これらは1種類でも複数種類を混合して用いても良い。

また、単独では樹脂成分を溶解させない溶媒であっても、樹脂成分が析出しない範囲であれば、本発明の液晶配向剤に混合することができる。特に、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチル

エステル、乳酸 n -プロピルエステル、乳酸 n -ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどの低表面張力を有する溶媒を適度に混在させることにより、基板への塗布時に塗膜均一性が向上する。

本発明の液晶配向剤の固形分濃度は、形成させようとする液晶配向膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、好ましくは1～10重量%とされる。固形分濃度が1重量%未満では均一で欠陥のない塗膜を形成させることが困難となり、10重量%よりも多いと溶液の保存安定性が悪くなる場合がある。

その他、本発明の液晶配向剤には、基板に対する塗膜の密着性を向上させるために、シランカップリング剤などの添加剤を加えてもよく、また2種以上のポリアミク酸やポリイミドを混合したり、他の樹脂成分を添加してもよい。

以上のようにして得られた本発明の液晶配向剤は、濾過した後、基板に塗布し、乾燥、焼成して塗膜とすることができ、この塗膜面をラビングや光照射などの配向処理をすることにより、液晶配向膜として使用されるものである。

この際、用いる基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができ、特に、液晶駆動のためのITO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみになればシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

液晶配向剤の塗布方法としては、スピコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられるが、生産性の面から工業的には転写印刷法が広く用いられており、本発明の液晶配向剤においても好適に用いられる。

液晶配向剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗布後～焼成までの時間が基板ごとに一定していない場合や、塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を含める方が好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が蒸発していれば良い。乾燥手段については特に限定されない。具体例を挙げるならば、50～150℃、好ましくは80～120℃のホットプレート上で、0.5～30分、好ましくは1～5分乾燥させる方法がとられる。

液晶配向剤の焼成は、100～350℃の任意の温度で行うことができるが、好ましくは150℃～300℃であり、さらに好ましくは200℃～250℃である。液晶配向剤中にポリアミク酸を含有する場合は、この焼成温度によってポリアミク酸からポリイミドへの転化率が変化するが、本発明の液晶配向剤は、必ずしも100%イミド化させる必要は無い。ただし、液晶セル製造行程で必要とされる、シール剤硬化などの熱処理温度より、10℃以上高い温度で焼成することが好ましい。

焼成後の塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5～300nm、好ましくは10～100nmである。

本発明の液晶表示素子は、上記した手法により本発明の液晶配向剤から液晶配向膜付き基板を得た後、公知の方法で液晶セルを作成し、液晶表示素子としたものである。液晶セル作成の一例を挙げるならば、液晶配向膜の形成された1対の基板を、1～

30 μm 、好ましくは2～10 μm のスペーサーを挟んで、ラビング方向が0～270°の任意の角度となるように設置して周囲をシール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。液晶封入の方法については特に制限されず、作製した液晶セル内を減圧にした後液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後封止を行う滴下法などが例示できる。

このようにして、本発明の液晶配向剤を用いて作製した液晶表示素子は、優れた電気特性を有しているため、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示デバイスとすることができ、TN素子、STN素子、TFT液晶素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子に好適に用いられる。また、使用する液晶を選択することで、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子にも使用することができる。

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

本実施例で使用する略号は以下のとおりである。また、ポリアミック酸およびポリイミドの還元粘度はいずれも、濃度0.5g/dlのNMP中、30℃の値である。

(テトラカルボン酸二無水物)

CBDA: 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

TDA: 3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物

BDA: 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物

BODA: ビシクロ[3, 3, 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物

PMDA: ピロメリット酸二無水物

(ジアミン)

4,4'-DADPA: 4, 4'-ジアミノジフェニルアミン

2,4DADPA: 2, 4'-ジアミノジフェニルアミン

DADOB: 1, 3-ジアミノ-4-ドデシルオキシベンゼン

p-PDA: p-フェニレンジアミン

BAPB: 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

DDM: 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン

DDE: 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

DABA: 4, 4'-ジアミノベンズアニリド

DAP: 2, 6-ジアミノピリジン

(有機溶媒)

NMP: N-メチル-2-ピロリドン

BCS: ブチルセロソルブ

GBL: γ -ブチロラクトン

(合成例1) CBDA/4,4'-DADPA

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.61g (0.1mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 18.73g (0.094mol)をNMP 345.1g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.18dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例2) CBDA/2,4DADPA

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.22g (0.098mol)、ジアミン成分として2,4DADPA 19.93g (0.1mol)をNMP 221.8g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は0.97dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例3) CBDA/4,4'-DADPA/DADOB (10)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.41g (0.099mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 17.93g (0.09mol)とDADOB 2.92g (0.01mol)をNMP 362.4g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.50dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸3重量%、NMP 77重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例4) TDA/4,4'-DADPA

テトラカルボン酸二無水物成分としてTDA 30.03g (0.1mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 19.53g (0.098mol)をNMP 446.0g中で混合し、室温で24時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.10dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例5) CBDA/4,4'-DADPA/p-PDA (50)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.61g (0.1mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 9.96g (0.05mol)とp-PDA 4.76g (0.044mol)をNMP 309g中で混合し、室温で10時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.05dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例6) CBDA/4,4'-DADPA/BAPB (50)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.61g (0.1mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 9.96g (0.05mol)とBAPB 13.45g (0.046mol)をNMP 387g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.13dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例7) CBDA/4,4'-DADPA/BAPB (70)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.61g (0.1mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 5.98g (0.03mol)とBAPB 19.59g (0.067mol)をNMP 406.6g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.18dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例8) CBDA/4,4'-DADPA/p-PDA (90)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.61g (0.1mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 1.99g (0.01mol)とp-PDA 9.08g (0.084mol)をNMP 276.2g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.45dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例9) CBDA/PMDA (20)/4,4'-DADPA/p-PDA (50)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 15.69g (0.08mol)とPMDA 4.36g (0.02mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 9.96g (0.05mol)とp-PDA 4.65g (0.043mol)をNMP 312g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.28dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例10) BODA/4,4'-DADPA

テトラカルボン酸二無水物成分としてBODA 25.02g (0.1mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 19.53g (0.098mol)をNMP 252.4g中で混合し、室温で20時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は0.68dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例11) BDA/4,4'-DADPA

テトラカルボン酸二無水物成分としてBDA 19.81g (0.1mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 19.93g (0.1mol)をNMP 225.2g中で混合し、室温で20時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は0.62dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例12) CBDA/PMDA (50) /4,4'-DADPA

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 9.81g (0.05mol)とPMDA 10.91g (0.05mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 19.13g (0.096mol)をNMP 358.5g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は0.95dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例13) CBDA/PMDA (80) /4,4'-DADPA

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 3.92g (0.02mol)とPMDA 17.45g (0.08mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 18.53g (0.093mol)をNMP 359.1g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.70dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(合成例14) TDA/4,4'-DADPA [SPI]

テトラカルボン酸二無水物成分としてTDA 30.03g (0.1mol)、ジアミン成分として4,4'-DADPA 19.53g (0.098mol) NMP 446.0g中で混合し、室温で24時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液50gをNMPにより3重量%に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸10.2g、ピリジン4.8gを加え、40℃で3時間反応させた。この反応溶液を600mLのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、メタノールで充分洗浄した後、80℃で減圧乾燥し、赤褐色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミドの還元粘度は1.08dl/gであった。このポリイミド粉末1.0gをGBL 16.0g、BCS 3.0gに溶解させ、本発明の液晶配向剤を得た。

(比較合成例1) CBDA/DDM/DADOB (10)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.41g (0.099mol)、ジアミン成分としてDDM 17.84g (0.09mol)とDADOB 2.92g (0.01mol)をNMP 227.7g中で混合し、室温で20時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は0.84dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、比較のための液晶配向剤とした。

(比較合成例 2) CBDA/DDE/DADOB (10)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.22g (0.098mol)、ジアミン成分としてDDE 18.02g (0.09mol)とDADOB 2.92g (0.01mol)をNMP 227.6g中で混合し、室温で20時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.24dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、比較のための液晶配向剤とした。

(比較合成例 3) CBDA/DABA/DADOB (10)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.22g (0.098mol)、ジアミン成分としてDABA 20.45g (0.09mol)とDADOB 2.92g (0.01mol)をNMP 153.3g、GBL 230g中で混合し、室温で20時間反応させポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.48dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸4重量%、NMP 46重量%、GBL 30重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとGBLとBCSを加え、比較のための液晶配向剤とした。

(比較合成例 4) CBDA/DDM

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.22g (0.098mol)、ジアミン成分としてDDM 19.83g (0.1mol)をNMP 221.3g中で混合し、室温で24時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.40dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、比較のための液晶配向剤とした。

(比較合成例 5) TDA/DDM

テトラカルボン酸二無水物成分としてTDA 29.73g (0.099mol)、ジアミン成分としてDDM 19.83g (0.1mol)をNMP 280.8g中で混合し、室温で24時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は0.60dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 75重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、比較のための液晶配向剤とした。

(比較合成例 6) CBDA/p-PDA

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 19.61g (0.1mol)、ジアミン成分としてp-PDA 10.38g (0.096mol)をNMP 344.9g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は1.20dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸4重量%、NMP 76重量%、BCS 20重量%となるようにNMPとBCSを加え、比較の

ための液晶配向剤とした。

(比較合成例 7) CBDA/BAPB

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 18.63g (0.095mol)、ジアミン成分としてBAPB 29.23g (0.1mol)をNMP 271.2g中で混合し、室温で10時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は0.72dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP75重量%、BCS20重量%となるようにNMPとBCSを加え、比較のための液晶配向剤とした。

(比較合成例 8) TDA/DAP [SPI]

テトラカルボン酸二無水物成分としてTDA 30.03g (0.1mol)、ジアミン成分としてDAP 10.91g (0.1mol)をNMP 95.5g中で混合し、室温で24時間反応させポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液50gをNMPにより8重量%に希釈し、さらにイミド化触媒として無水酢酸37.4g、ピリジン17.4gを加え、40℃で3時間反応させた。この反応溶液を800mLのメタノール中に投入し、得られた沈殿物を濾別し、メタノールで充分洗浄した後、80℃で減圧乾燥し、白色のポリイミド粉末を得た。得られたポリイミドの還元粘度は0.50dl/gであった。この粉末3.5gをGBL 39g、BCS 7.5gに溶解させ、比較のための液晶配向剤とした。

(実施例 1)

合成例 1 で得られた本発明の液晶配向剤を透明電極付きガラス基板にスピンコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、250℃の熱風循環式オーブンで60分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させた。この塗膜面をロール径120mmのラビング装置でレーヨン布を用いて、ロール回転数300rpm、ロール進行速度20mm/sec、押し込み量0.5mmの条件でラビングし、液晶配向膜付き基板を得た。

液晶セルの電気特性を評価するために、上記液晶配向膜付き基板を2枚用意し、その1枚の液晶配向膜面上に6μmのスペーサーを散布した後、その上からシール剤を印刷し、もう1枚の基板を液晶配向膜面が向き合いラビング方向が直行するようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに減圧注入法によって、液晶MLC-2003 (メルク・ジャパン製) を注入し、注入口を封止して、ツイストネマティック液晶セルを得た。

電圧保持特性の評価

上記の液晶セルに23℃の温度下で4Vの電圧を60μs間印加し、16.67ms後の電圧を測定して、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。また、90℃の温度下でも同様の測定をした。その結果、23℃における電圧保持率は99.4%、90℃における電圧保持率は96.2%であった。

電荷蓄積特性の評価

上記の液晶セルに23℃の温度下で直流3Vの電圧を重畳した30Hz/±3Vの矩形波を60分間印加し、直流3Vを切った直後の液晶セル内に残る残留電圧を光学的フリッカ

一消去法で測定した。その結果、蓄積電荷は 0 V であった。

(実施例 2、実施例 3)

合成例 2 および合成例 3 で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。この結果は後述する表 1 に示す。

(比較例 1 ～ 3)

比較合成例 1 ～ 3 で得られた液晶配向剤を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。この結果は後述する表 1 に示す。

表 1

	液晶配向剤	樹脂成分	電圧保持率(%)		蓄積電荷 (V)
			23℃	90℃	
実施例 1	合成例 1	CBDA/4,4'DADPA	99.4	96.2	0
実施例 2	合成例 2	CBDA/2,4DADPA	99.1	91.5	0.1
実施例 3	合成例 3	CBDA/4,4'DADPA/DADOB(10)	99.6	95.1	0
比較例 1	比較合成例 1	CBDA/DDM/DADOB(10)	99.6	96.8	0.9
比較例 2	比較合成例 2	CBDA/DDE/DADOB(10)	99.4	89.6	1.6
比較例 3	比較合成例 3	CBDA/DABA/DADOB(10)	98.9	74.5	1.7

(実施例 4)

合成例 1 で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。ただし、液晶配向剤の焼成条件を 200℃で 30 分、230℃で 30 分、250℃で 30 分、300℃で 30 分とそれぞれ変えて、焼成温度による特性の差を比較した。この結果は後述する表 2 に示す。

(実施例 5)

合成例 4 で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例 4 と同様の評価を行った。この結果は後述する表 2 に示す。

(比較例 4、比較例 5)

比較合成例 4 および比較合成例 5 で得られた液晶配向剤を用いて、実施例 4 と同様の評価を行った。この結果は後述する表 2 に示す。

表2

	液晶配向剤	樹脂成分	液晶配向剤	電圧保持率(%)		蓄積電荷 (V)
			焼成温度	23℃	90℃	
実施例4	合成例1	CBDA/4,4'DADPA	200℃	98.3	84.3	0
			230℃	98.6	92.4	0
			250℃	99.4	96.4	0
			300℃	99.6	96.9	0
実施例5	合成例4	TDA/4,4'DADPA	200℃	99.4	80.4	0
			230℃	99.5	87.8	0
			250℃	99.6	92.2	0
			300℃	99.6	91.3	0
比較例4	比較合成例4	CBDA/DDM	200℃	98.8	81.5	0.7
			230℃	98.8	91.8	0.9
			250℃	99.4	93.3	1.0
			300℃	99.5	94.1	1.5
比較例5	比較合成例5	TDA/DDM	200℃	99.0	82.8	0.9
			230℃	99.0	91.6	1.0
			250℃	99.3	91.9	1.0
			300℃	98.6	91.9	1.7

(実施例6～15)

合成例5～14で得られた本発明の液晶配向剤を用いて、実施例1と同様の評価を行った。ただし、液晶配向剤の焼成条件を220℃で30分間とした。この結果は後述する表3に示す。

(比較例6～8)

比較合成例6～8で得られた液晶配向剤を用いて、実施例1と同様の評価を行った。ただし、液晶配向剤の焼成条件を220℃で30分間とした。この結果は後述する表3に示す。

表3

	液晶配向剤	樹脂成分	電圧保持率(%)		蓄積電荷 (V)
			23℃	90℃	
実施例6	合成例5	CBDA/4,4'DADPA/p-PDA(50)	98.9	84.3	0
実施例7	合成例6	CBDA/4,4'DADPA/BAPB(50)	99.2	82.6	0
実施例8	合成例7	CBDA/4,4'DADPA/BAPB(70)	98.7	81.7	0
実施例9	合成例8	CBDA/4,4'DADPA/p-PDA(90)	98.5	79.8	0
実施例10	合成例9	CBDA/PMDA(20)/4,4'DADPA/p-PDA(50)	98.9	81.6	0
実施例11	合成例10	BODA/4,4'DADPA	98.3	85.6	0
実施例12	合成例11	BDA/4,4'DADPA	99.2	94.6	0
実施例13	合成例12	CBDA/PMDA(50)/4,4'DADPA	99.2	86.9	0
実施例14	合成例13	CBDA/PMDA(80)/4,4'DADPA	99.0	82.0	0
実施例15	合成例14	TDA/4,4'DADPA {SPI}	99.5	92.2	0.1
比較例6	比較合成例6	CBDA/p-PD	97.8	70.6	0.4
比較例7	比較合成例7	CBDA/BAPB	95.1	55.5	2.0
比較例8	比較合成例8	TDA/DAP {SPI}	99.5	95.5	0.4

(合成例15)

テトラカルボン酸二無水物成分としてCBDA 18.83g (0.096mol)、ジアミン成分として4,4'DADPA 13.95g (0.07mol)と1,3-ジアミノ-4-[4-(4-ヘプチルシクロヘキシル)フェノキシ]ベンゼン 11.42g (0.03mol)をNMP 250.4g中で混合し、室温で5時間反応させてポリアミック酸溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、得られたポリアミック酸の還元粘度は0.69dl/gであった。さらにこの溶液をポリアミック酸5重量%、NMP 65重量%、BCS 30重量%となるようにNMPとBCSを加え、本発明の液晶配向剤を得た。

(実施例16)

合成例15で得られた本発明の液晶配向剤を透明電極付きガラス基板にスピンコートし、80℃のホットプレート上で5分間乾燥させた後、210℃の熱風循環式オーブンで60分間焼成を行い、膜厚100nmの塗膜を形成させ、液晶配向膜付き基板を得た。

液晶セルの電気特性を評価するために、上記液晶配向膜付き基板を2枚用意し、その1枚の液晶配向膜面上に6μmのスペーサーを散布した後、その上からシール剤を印刷し、もう1枚の基板を液晶配向膜面が向き合うようにして張り合わせた後、シール剤を硬化させて空セルを作製した。この空セルに、負の誘電異方性を有するネガ型の液晶MLC-6608(メルク・ジャパン製)を減圧注入法によって注入し、注入口を封止して液晶セルを得た。この液晶セルの液晶は基板に対して垂直に配向していた。

電圧保持特性の評価

上記の液晶セルに23℃の温度下で4Vの電圧を60μs間印加し、16.67ms後の電圧を

測定して、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。その結果、23℃における電圧保持率は99.4%であった。また、この液晶セルを60℃の温度下と80℃の温度下でも同様に測定した。その結果、60℃における電圧保持率は98.7%、80℃における電圧保持率は97.0%であった。

電荷蓄積特性の評価

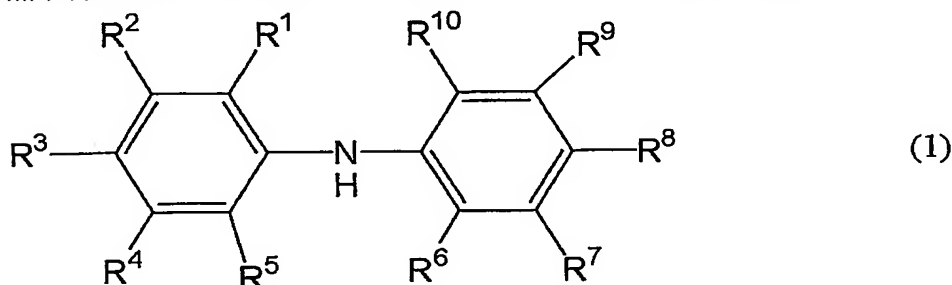
上記の液晶セルに23℃の温度下で直流10Vの電圧を重畳した30Hz/±3Vの矩形波を60分間印加し、直流10Vを切った直後の液晶セル内に残る残留電圧を光学的フリッカー消去法で測定した。その結果、蓄積電荷は0Vであった。

産業上の利用可能性

本発明の液晶配向剤は、電圧保持特性に優れ、なおかつ焼成温度に依存することなく蓄積電荷が少ない液晶配向膜を得ることができる。また、本発明の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子は、優れた電気特性を有しているため、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示デバイスとすることができ、TN素子、STN素子、TFT液晶素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子に好適に用いられる。また、使用する液晶を選択することで、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子にも使用することができる。

請求の範囲

1. テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とを反応重合させることにより得られるポリアミック酸および該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドから選ばれる少なくとも一方を含有する液晶配向剤であって、前記テトラカルボン酸二無水物成分の少なくとも一部が脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物であり、前記ジアミン成分の少なくとも一部が下記式(1)



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ のうち二つは一級アミノ基、残りは水素原子または一級アミノ基以外の一価の有機基であり、それぞれ同じであっても異なっても良い)で示されるジアミンであることを特徴とする液晶配向剤。

2. 脂環式構造または脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物が1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物または3, 4-ジカルボキシー-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物である請求項1に記載の液晶配向剤。

3. 一般式で示されるジアミンが4, 4'-ジアミノジフェニルアミンである請求項1または2に記載の液晶配向剤。

4. 請求項1～3のいずれかに記載の液晶配向剤を基板に塗布し、乾燥、焼成した塗膜からなる液晶配向膜。

5. 請求項1～4のいずれかに記載の液晶配向剤から得られた液晶配向膜を有する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-43726 A (Hoechst Japan Ltd.), 14 February, 1995 (14.02.95), & US 5744203 A	1-5
A	JP 2-287324 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 November, 1990 (27.11.90), (Family: none)	1-5
A	JP 10-104633 A (JSR Corp.), 24 April, 1998 (24.04.98), (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 December, 2003 (01.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02F1/1337

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-43726 A (ヘキストジャパン株式会社) 199 5.02.14 & US 5744203 A	1-5
A	JP 2-287324 A (日産化学工業株式会社) 1990. 11.27 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-104633 A (ジェイエスアール株式会社) 19 98.04.24 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.12.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 藤岡 善行

2X 9225

電話番号 03-3581-1101 内線 3255